he Delphion Integrated View

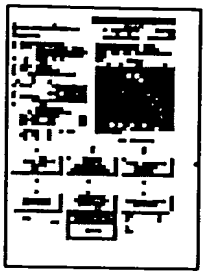
Title: JP5105850A2: ADHESIVE TAPE FOR ELECTRONICS

Derwent Title: Adhesive tape for electronics use - comprises heat resistant polyimide film with adhesive layer of resin contg. polyimide bond [Derwent Record]

Country: JP Japan
Kind: A

Inventor: SUZUKI TOSHIO;
TOCHIMOTO TAKUYA;

Assignee: SUMITOMO BAKELITE CO LTD
News, Profiles, Stocks and More about this company


View Image
1 page

Published / Filed: 1993-04-27 / 1991-10-16

Application Number: JP1991000267709

IPC Code: C09J 7/02; C08G 73/10; C09J 7/02;

Priority Number: 1991-10-16 JP1991000267709

Abstract: PURPOSE: To prepare a highly reliable filmy adhesive which is excellent in both heat resistance and adhesion workability.
CONSTITUTION: An adhesive layer comprising a polyimide resin having a glass transition point of 350°C or lower is formed on at least one side of a heat- resistant substrate film to give an adhesive tape. The polyimide resin is prepd. by reacting at least one tetracarboxylic acid dianhydride selected from the group consisting of 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, 4,4'- oxydiphthalic dianhydride, ethylene glycol bistrimellitate dianhydride, and 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylilc dianhydride with at least one diamine selected from the group consisting of 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane and 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene.
COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

INPADOC Legal Status: None Get Now: Family Legal Status Report

Family: Show 2 known family members

Forward References: Go to Result Set: Forward references (1)

PDF	Patent	Pub.Date	Inventor	Assignee	Title
	US5621068	1997-04-15	Okamoto; Yoshifumi	Kanegafuchi Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha	Thermoplastic polyimide polymer; thermoplastic polyimide film; polyimide laminate; and method of manufacturing the laminate

Other Abstract Info: CHEMABS 119(14)140889X CAN119(14)140889X DERABS C93-172754 DERC93-172754 DERABS C93-185344

Inquire Regarding Licensing

C·H·I RESEARCH, INC. Business Intelligence Reports

Click Here to order Patent Plaques

Gallery of Obscure Patents

Nominate this for the Gallery...

Powered by Verity

© 1997-2004 Thomson Research Subscriptions | Privacy Policy | Terms & Conditions | Site Map | Contact Us | Help

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) 公開特許公報（A）　(11)特許出願公開番号

特開平5－105850

(43)公開日　平成５年(1993)４月27日

(51)Int.Cl.[5]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｃ０９Ｊ　7/02	ＪＫＤ	6770－4Ｊ		
Ｃ０８Ｇ　73/10	ＮＴＦ	9285－4Ｊ		
Ｃ０９Ｊ　7/02	ＪＨＲ	6770－4Ｊ		

審査請求　未請求　請求項の数３(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平3－267709

(22)出願日　平成３年(1991)10月16日

(71)出願人　000002141
住友ベークライト株式会社
東京都千代田区内幸町１丁目２番２号

(72)発明者　鈴木　敏夫
東京都千代田区内幸町１丁目２番２号　住友ベークライト株式会社内

(72)発明者　栃本　卓哉
東京都千代田区内幸町１丁目２番２号　住友ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】　エレクトロニクス用接着テープ

(57)【要約】

【構成】　耐熱性フィルム基材と該基材の片面または両面の接着層とからなる接着テープにおいて、該接着層を形成する樹脂がガラス転移温度が350℃以下の3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、エチレングリコールビストリメリット酸エステル二無水物、および3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から選ばれた１種または２種以上のテトラカルボン酸二無水物と、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンおよび1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンから選ばれた１種または２種のジアミンを必須成分として形成されたポリイミド樹脂である接着テープ。

【効果】　耐熱性と接着作業性を両立させた信頼性の高いフィルム接着剤を得ることができ、半導体実装材料などのエレクトロニクス用途において工業的に極めて利用価値が高い。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】　耐熱性基材と、該基材の片面または両面の接着層とからなる接着テープにおいて、該接着層を形成する樹脂がガラス転移温度が350℃以下のポリイミド結合を有する樹脂であることを特徴とする接着テープ。

【請求項2】　耐熱性基材がポリイミド樹脂フィルムであることを特徴とする請求項1記載の接着テープ。

【請求項3】　ポリイミド結合を有する樹脂が3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、エチレングリコールビストリメリット酸二無水物、および3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から選ばれた1種または2種以上のテトラカルボン酸二無水物と、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンおよび1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンから選ばれた1種または2種のアミンを必須成分とするポリイミド樹脂であることを特徴とする請求項1および請求項2記載の接着テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性に優れたエレクトロニクス用途、特に半導体実装材料として適したシリコン基板や金属に対する接着力が優れた接着テープに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体素子は高機能大容量化によって大型化と高細精化が進んでいる。実装技術に対してもより一層精密でかつ量産性に優れたするものが求められている。その中で接着テープは、ハンドリングの良さとイオン性不純物が少ないことから金属半田に替って使用される場面が増えている。例えばリードの固定、半導体チップとリードフレームとの接着などである。この接着テープにはリードフレームや半導体チップに対し優れた接着力を示し、特に吸湿時に界面が剥離しないこと、リフロー半田時や温度サイクルなどの熱応力を受けた時に界面が剥離しないこと、など優れた接着力が要求される。また、加熱接着時に揮発成分が多いことは、作業環境やリードなどを汚染することから好ましくない。さらに量産性を考えると接着はできる限り短時間で可能あることが望まれる。

2

【0003】従来、これらの用途にはペースト状の接着剤や耐熱性基材に接着剤を塗布したものが使用されている。接着剤としてはエポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、ゴム－フェノール樹脂系の熱硬化型樹脂が使用されているが、イオン性不純物が多い、加熱硬化に長時間を要し生産性が悪い、加熱硬化時の揮発分が多い、吸湿性が高い、など上記の要求を満たしているとは言い難く、満足できる材料が見あたらない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、短時間で接着可能な耐熱性に優れた接着テープを得るべく鋭意研究を重ねた結果、特定のポリイミド樹脂を耐熱性フィルムに塗布した接着テープが上記課題を解決することを見出し本発明に到達したものである。

【0005】

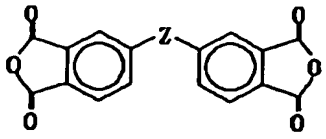
【課題を解決するための手段】本発明は、耐熱性樹脂フィルムの片面、または両面にガラス転移温度が350℃以下のポリイミド結合を有する樹脂を塗布して得られる短時間で接着可能な耐熱性の接着テープである。

【0006】接着層を形成するポリイミド結合を有する樹脂は、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（式(1)、Z＝CO、以下ＢＴＤＡと略す）、4,4'-オキシジフタル酸二無水物（式(1)、Z＝O、以下ＯＤＰＡと略す）、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（式(2)、以下ＢＰＤＡと略す）、およびエチレングリコールビストリメリット酸二無水物テトラカルボン酸二無水物（式(3)、以下ＴＭＥＧと略す）から選ばれた1種または2種以上のテトラカルボン酸二無水物と2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン（式(4)、以下ＢＡＰＰと略す）および／または1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン（式(5)、以下ＡＰＢと略す）を必須成分とする。

【0007】

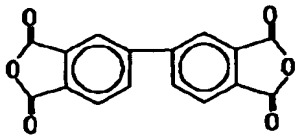
【化1】

3　　4

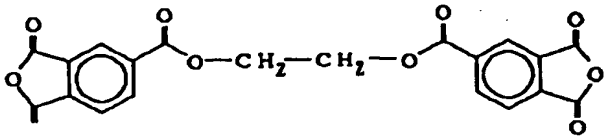


(1)

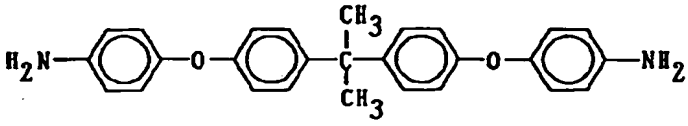
Z=CO、O



(2)



(3)



(4)



(5)

【0008】さらに本発明では酸成分として上記のテトラカルボン酸二無水物の他に、例えば1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物（PMDA）、2,2'-ビス(4-(3,4-ジカルボキシフェニルカルボキシ)フェニル)プロパンなどのテトラカルボン酸二無水物、さらには分子量調節剤として無水フタル酸などのジカルボン酸無水物を使用することができるが、必須成分であるテトラカルボン酸二無水物は全酸成分の50モル％以上、より好ましくは70モル％以上である。必須成分が50モル％以下の場合にはガラス転移温度が高くなり接着に際し著しく高い温度を必要とする、あるいは接着力が劣るため好ましくない。

【0009】同様にジアミンも上記必須成分以外の、例えば1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（4,4'-DDE）、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル（3,3'-DDE）、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル（3,4'-DDE）、4,4'-ジアミノジフェニルスルフォン（4,4'-DDS）、3,3'-ジアミノジフェニルスルフォン（4,4'-DDS）、2,2-ビス-4-アミノフェニルヘキサフルオロプロパン（bis-AF）、2,2-ビス-4-アミノフェノキシフェニルヘキサフルオロプロパン（bis-AF-A）、ビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルフォン（BAPS）、ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルフォン（BAPSM）、4,4'-ジアミノベンズアニリド（DABAN）、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどのジアミンを使用することができるが、必須成分であるジアミン化合物は全ジアミン成分の50モル％以上、より好ましくは70モル％以上である。この場合も酸成分と同様、50モル％以下の場合にはガラス転移温度が高くなり接着に際し著しく高い温度を必要とする、接着力が劣るなどの欠点が生じるため好ましくない。

【0010】テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、非プロトン性極性溶媒中で公知の方法で行われる。非プロトン性極性溶媒は、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAC）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、テトラヒドロフラン（THF）、ジグライムなどである。非プロトン性極性溶媒は、一種類のみ用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。この時、上記非プロトン性極性溶媒と相溶性がある非極性溶媒を混合して使用しても良い。トルエン、キシレン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素が良く使用される。混合溶媒における非極性溶媒の割合は、30重量％以下であることが好ましい。これは非極性溶媒が30重量％以上では溶媒の溶解力

5

が低下しポリアミック酸が析出するためである。

【0011】テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、良く乾燥したジアミン成分を脱水精製した溶媒に溶解し、これに閉環率98%、より好ましくは99%以上の良く乾燥したテトラカルボン酸二無水物を添加して反応を進める。

【0012】重縮合反応における酸成分とアミン成分のモル比は、得られるポリアミック酸の分子量を決定する重要な因子である。ポリマの分子量と物性、特に数平均分子量と機械的性質の間に相関があることは良く知られている。数平均分子量が大きいほど機械的性質が優れている。したがって、接着剤として実用的に優れた強度を得るためには、ある程度高分子量であることが必要である。本発明では、酸モノマとアミンモノマのモル比rが

$0.950 \leqq r \leqq 1.02$

より好ましくは、

$0.975 \leqq r \leqq 1.02$

の範囲にあることが好ましい。ただし、r＝［全酸成分のモル数］／［全アミン成分のモル数］である。rが0.950以下では分子量が低くて脆くなるため接着力が弱く＊なる。また酸が過剰にあると未反応のカルボン酸が加熱時に脱炭酸してガス発生、発泡の原因となり好ましくないことがある。

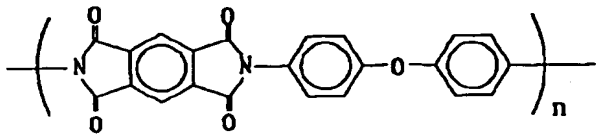
6

【0013】このようにして得たポリアミック酸溶液を耐熱性基材に塗布し、続いてこれを加熱脱水環化しポリイミドに転化し接着テープとする。または溶液状態で加熱脱水環化しポリイミド溶液とし、これを耐熱性基材に塗布して接着テープとする。なお、ポリアミック酸溶液、ポリイミド溶液に表面平滑性を出すための平滑剤、レベリング剤、脱泡剤などの各種添加剤を必要に応じて添加することができる。

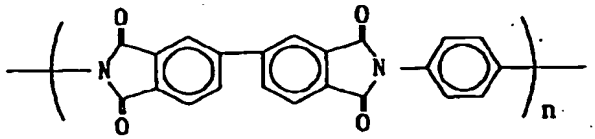
【0014】本発明において使用する耐熱性基材は、ポリイミド樹脂フィルムが熱膨張係数が小さく温度変化に対する寸法安定性に優れていること、可撓性に富み取扱い易いこと、本発明の接着樹脂との密着力などの点で最も好ましい。特に、式(6)、または式(7)で示される構造のポリイミド樹脂からなるフィルムが好ましい。

【0015】

【化2】



(6)



(7)

【0016】ワニスの基材への塗布乾燥は、熱風乾燥炉とロールコーターを組み合わせた装置などを用いることができる。接着樹脂ワニスを塗工後、熱風乾燥炉に導き該接着樹脂ワニスがポリアミック酸ワニスであるときはイミド化に十分な高温で、該接着樹脂ワニスがポリイミドワニスであるときは溶剤を揮散させるに十分な温度と風速でもって乾燥する。

【0017】本発明の接着テープの使用方法は特に限定されるものではないが、所定の形状に切断した接着テープを加熱したヒートブロックで熱圧着して接着する。以下実施例で本発明を詳細に説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。

【0018】

【実施例】

（実施例1）乾燥窒素ガス導入管、塩化カルシウム乾燥管付き冷却器、温度計、撹拌機を備えた四口フラスコに脱水精製したNMP1170gとキシレン130gを入れ、窒素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜる。次に2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン73.08g（0.25モル）と1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン102.63g（0.25モル）を投入し、系を60℃に加熱し均一になるまでかき混ぜる。均一に溶解後、系を氷水浴で5℃に冷却し、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物101.43g（0.345モル）と3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物47.61g（0.148モル）を粉末状のまま15分間かけて添加し、その後3時間撹拌を続けた。この間フラスコは5℃に保った。

【0019】このようにして調製したポリアミック酸溶液を厚さ50μmのポリイミドフィルム（ユーピレックスS，宇部興産株式会社製）に塗布し、熱風循環式乾燥機で120℃で1時間、200℃で1時間、300℃で1時間加熱処理した。冷却後フィルムの厚みを測定し、接着層の厚みを計算したところ22μmであった。得られたフィルムの接着面は、室温では全く粘着性を示さずタックフリーであった。

【0020】この接着フィルムを25mm×50mmの大きさに

7

切り接着テープとし、35μm電解銅箔の黒処理をしていない金属光沢のある面にリン青銅製のヒートブロックを有する熱プレスで接着して試験片を作製した。接着条件は、310℃20秒間で、接着面にかかる圧力はゲージ圧力と接着面積から計算の結果7kg／cm²であった。この試験片の180度ピール強度は1.50kgf／cmであった。また、85℃85％の環境下で168時間処理後の180度ピール強度は1.39kgf／cmであり、銅に対し優れた接着力を示した。＊

8

＊破断面は接着樹脂層が凝集破壊し、基材のポリイミドフィルムに対しても優れた接着力を示していることが分かった。これらの結果を第1表に示す。

【0021】（実施例2～5、比較例1～4）実施例1と同様の方法にて接着テープを得た。これらの接着テープの性能を第1表、第2表に示す。

【0022】

【表1】

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
接着樹脂	()内はモル比				
アミン成分	APB (50)	APB (60)	APB (50)	APB (50)	APB (75)
	BAPP (50)	3,3'-DDS (40)	BAPP (50)	BAPP (50)	bis-AF-A (25)
酸成分	BPDA (70)	BPDA (70)	ODPA (100)	TMEG (100)	ODPA (100)
	BTDA (30)	BTDA (30)			
酸アミド化比	0.985	0.985	0.990	1.000	0.985
ガラス転移点	220℃	242℃	176℃	162℃	169℃
熱分解温度	533℃	537℃	562℃	568℃	558℃
線膨張係数	5.0ppm	5.8ppm	7.4ppm	7.8ppm	6.2ppm
接着層厚み	22μm	18μm	17μm	19μm	20μm
耐熱性基材	ユーピレックス S 50μm	ユーピレックス S 50μm	ユーピレックス S 50μm	ユーピレックス S 50μm	ユーピレックス S 50μm
接着条件					
温度（℃）	310	310	260	240	240
時間（秒）	20	25	10	10	10
圧力(kg/cm²)	7	7	6	6	6
ピール強度	kgf/cm				
常態	1.50	1.72	1.66	1.78	1.51
HHBT-168	1.39	1.31	1.35	1.53	1.43
剥離界面	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊

【0023】

【表2】

第2表

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
接着樹脂	()内はモル比			
アミン成分	3,4'-DDE (30)	4,4'-DDS (50)	4,4'-DDE (100)	3,3'-DDS (100)
	3,3'-DDS (70)	4,4'-APB (50)		
酸成分	BPDA (70)	BPDA (70)	PMDA (100)	BPDA (100)
	BTDA (30)	BTDA (30)		
酸アミン当量比	0.985	0.985	0.975	0.985
接着層厚み	19μm	20μm	20μm	18μm
耐熱性基材	ユーピレックス S 50μm	ユーピレックス S 50μm	ユーピレックス S 50μm	ユーピレックス S 50μm
接着条件				
温度(℃)	310	310	310	310
時間(秒)	60	60	60	60
圧力(kg/cm²)	8	8	8	8
ピール強度	kgf/cm			
常態	0.04	0.09	< 0.01	< 0.01
HHBT-168	< 0.01	0.05		
剥離界面	銅面から剥離	銅面から剥離	銅面から剥離	銅面から剥離

【００２４】実施例１～５に示すように、本発明の必須成分からなるポリイミド樹脂を接着剤とするものは、銅に対する優れた接着力を示すとともに、基材のポリイミドフィルムに対しても優れた接着力を示す。一方、比較例では接着性が極めて劣ることが分かる。

【００２５】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性と接着作業性を両立させた信頼性の高いフィルム接着剤を提供することが可能で、半導体実装材料として工業的に極めて利用価値が高い。

【手続補正書】
【提出日】平成４年４月１３日
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正内容】
【書類名】　明細書
【発明の名称】　エレクトロニクス用接着テープ
【特許請求の範囲】
【請求項１】　耐熱性基材と、該基材の片面または両面の接着層とからなる接着テープにおいて、該接着層を形成する樹脂が3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、エチレングリコールビストリメリット酸エステル二無水物、および3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から選ばれた１種または２種以上のテトラカルボン酸二無水物と、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンおよび1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンから選ばれた１種または２種のジアミンを必須成分として形成されたガラス転移温度が350℃以下のポリイミド結合を有する樹脂であることを特徴とする接着テープ。

【請求項２】　耐熱性基材がポリイミド樹脂フィルムであることを特徴とする請求項１記載の接着テープ。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性に優れたエレクトロニクス用途、特に半導体実装材料として適したシリコン基板や金属に対する接着力が優れた接着テープに関するものである。
【０００２】
【従来の技術】近年、半導体素子は高機能大容量化によって大型化と高精細化が進んでいる。実装技術に対してもより一層精密でかつ量産性に優れたものが求められている。その中で接着テープは、ハンドリングの良さとイオン性不純物が少ないことから金属半田に替って使用される場面が増えている。例えばリードの固定、半導体チップとリードフレームとの接着などである。この接着テープにはリードフレームや半導体チップに対し優れた接着力を示し、特に吸湿時に界面が剥離しないこと、リフロー半田時や温度サイクルなどの熱応力を受けた時に界面が剥離しないことなど優れた接着力が要求される。また、加熱接着時に揮発成分が多いことは、作業環境やリ

ードなどを汚染することから好ましくない。さらに量産性を考えると接着はできる限り短時間で可能あることが望まれる。

【0003】従来、これらの用途にはペースト状の接着剤や耐熱性基材に接着剤を塗布したものが使用されている。接着剤としてはエポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、ゴム－フェノール樹脂系の熱硬化型樹脂が使用されているが、イオン性不純物が多い、加熱硬化に長時間を要し生産性が悪い、加熱硬化時の揮発分が多い、吸湿性が高い、など上記の要求を満たしているとは言い難く、満足できる材料が見あたらない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、短時間で接着可能な耐熱性に優れた接着テープを得るべく鋭意研究を重ねた結果、特定のポリイミド樹脂を耐熱性フィルムに塗布した接着テープが上記課題を解決することを見出し本発明に到達したものである。

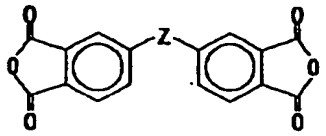
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、耐熱性樹脂フィルムの片面、または両面にガラス転移温度が350℃以下のポリイミド結合を有する樹脂を塗布して得られる短＊時間で接着可能な耐熱性の接着テープである。ガラス転移温度が350℃以下であるため、接着剤や基材を構成する有機化合物の分解を防ぐことが可能で、ガスの発生、分解生成物の被着材への付着がなく、また被着材の熱による変質をも防ぐことが可能である。

【0006】接着層を形成するポリイミド結合を有する樹脂は、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（式(1)、Z＝CO、以下ＢＴＤＡと略す）、4,4'-オキシジフタル酸二無水物（式(1)、Z＝O、以下ＯＤＰＡと略す）、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（式(2)、以下ＢＰＤＡと略す）、およびエチレングリコールビストリメリット酸エステル二無水物（式(3)、以下ＴＭＥＧと略す）から選ばれた１種または２種以上のテトラカルボン酸二無水物と2,2-ﾋﾞｽ(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン（式(4)、以下ＢＡＰＰと略す）および／または1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン（式(5)、以下ＡＰＢと略す）を必須成分とする。

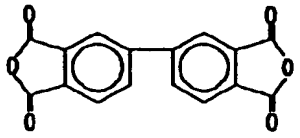
【0007】

【化1】

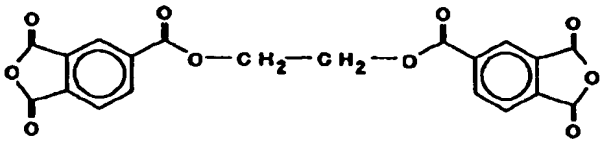


（１）

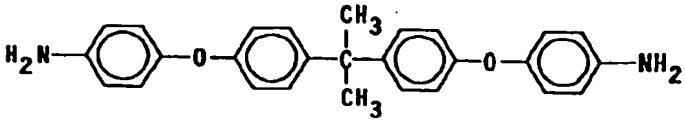
Z=CO、O



（２）



（３）



（４）



（５）

【0008】さらに本発明では酸成分として上記のテトラカルボン酸二無水物の他に、例えば1,2,4,5-ベンゼン

テトラカルボン酸二無水物（ＰＭＤＡ）、2,2'-ビス(4-(3,4-ジカルボキシフェニルカルボキシ)フェニル)プロパンなどのテトラカルボン酸二無水物、さらには分子量調節剤として無水フタル酸などのジカルボン酸無水物を併せて使用することができるが、必須成分であるテトラカルボン酸二無水物は全酸成分の50モル％以上、より好ましくは70モル％以上である。必須成分が50モル％未満の場合には、ガラス転移温度が高くなり接着に際し著しく高い温度を必要とし、あるいは接着力が劣るため好ましくない。

【０００９】同様にジアミンも上記必須成分以外の、例えば1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（4,4'-ＤＤＥ）、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル（3,3'-ＤＤＥ）、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル（3,4'-ＤＤＥ）、4,4'-ジアミノジフェニルスルフォン（4,4'-ＤＤＳ）、3,3'-ジアミノジフェニルスルフォン（3,3'-ＤＤＳ）、2,2-ビス-4-アミノフェニルヘキサフルオロプロパン（ｂｉｓ-ＡＦ）、2,2-ビス-4-アミノフェノキシフェニルヘキサフルオロプロパン（ｂｉｓ-ＡＦ-Ａ）、ビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルフォン（ＢＡＰＳ）、ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルフォン（ＢＡＰＳＭ）、4,4'-ジアミノベンズアニリド（ＤＡＢＡＮ）、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどのジアミンを使用することができるが、必須成分であるジアミン化合物は全ジアミン成分の50モル％以上、より好ましくは70モル％以上である。この場合も酸成分と同様、50モル％以下の場合にはガラス転移温度が高くなり接着に際し著しく高い温度を必要とする、接着力が劣るなどの欠点が生じるため好ましくない。

【００１０】テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、非プロトン性極性溶媒中で公知の方法で行われる。非プロトン性極性溶媒は、N,N-ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、N,N-ジメチルアセトアミド（ＤＭＡＣ）、N-メチル-2-ピロリドン（ＮＭＰ）、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジグライムなどである。非プロトン性極性溶媒は、一種類のみ用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。この時、上記非プロトン性極性溶媒と相溶性がある非極性溶媒を混合して使用しても良い。トルエン、キシレン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素が良く使用される。混合溶媒における非極性溶媒の割合は、30重量％以下であることが好ましい。これは非極性溶媒が30重量％以上では溶媒の溶解力が低下しポリアミック酸が析出するためである。

【００１１】テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、良く乾燥したジアミン成分を脱水精製した溶媒に溶解し、これに閉環率98％、より好ましくは99％以上の良く乾燥したテトラカルボン酸二無水物を添加して反応を進める。

【００１２】重縮合反応における酸二無水物成分とジアミン成分のモル比は、得られるポリアミック酸の分子量を決定する重要な因子である。ポリマの分子量と物性、特に数平均分子量と機械的性質の間に相関があることは良く知られている。数平均分子量が大きいほど機械的性質が優れている。したがって、接着剤として実用的に優れた強度を得るためには、ある程度高分子量であることが必要である。本発明では、酸二無水物成分とジアミン成分のモル比ｒが

$0.950 \leqq r \leqq 1.02$

より好ましくは、

$0.975 \leqq r \leqq 1.02$

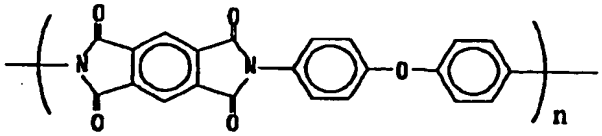
の範囲にあることが好ましい。ただし、ｒ＝［全酸成分のモル数］／［全アミン成分のモル数］である。ｒが0.950未満では、分子量が低くて脆くなるため接着力が弱くなる。また1.02を越えると、未反応のカルボン酸が加熱時に脱炭酸してガス発生、発泡の原因となり好ましくないことがある。

【００１３】このようにして得たポリアミック酸溶液を耐熱性基材に塗布し、続いてこれを加熱脱水環化しポリイミドに転化し接着テープとする。または溶液状態で加熱脱水環化しポリイミド溶液とし、これを耐熱性基材に塗布して接着テープとする。なお、ポリアミック酸溶液、ポリイミド溶液に表面平滑性を出すための平滑剤、レベリング剤、脱泡剤などの各種添加剤を必要に応じて添加することができる。

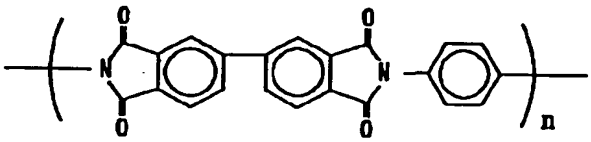
【００１４】本発明において使用する耐熱性基材は、耐熱性樹脂フィルム、金属箔、ガラス基材エポキシ樹脂積層板などがあげられる。中でもポリイミド樹脂フィルムが熱膨張係数が小さく温度変化に対する寸法安定性に優れていること、可撓性に富み取扱い易いこと、本発明の接着樹脂との密着力などの点で最も好ましい。特に、式(6)、または式(7)で示される構造のポリイミド樹脂からなるフィルムが好ましい。

【００１５】

【化２】



（6）



（7）

【0016】ワニスの基材への塗布乾燥は、熱風乾燥炉とロールコーターを組み合わせた装置などを用いることができる。樹脂ワニスを塗工後、熱風乾燥炉に導き、該樹脂ワニスがポリアミック酸ワニスであるときはイミド化に十分な高温で、該樹脂ワニスがポリイミドワニスであるときは溶剤を揮散させるに十分な温度と風速でもって乾燥する。

【0017】イミド化の条件は、ポリイミド皮膜が形成される以前に、始めから強い加熱を行うと、粗面となったり引きつったりするので、加熱は低温から徐々に高くする様にした方が好ましい。例えば、100℃から350℃まで0.5時間以上かけて連続的に加熱する。0.5時間未満であると膜厚にもよるが、脱溶媒が不充分であったり、イミドの閉環が不充分で特性が発揮されないことがある。また例えば、100℃で30分、次いで150℃で30分、200℃で30分、250℃で30分、300℃で30分、350℃で30分という具合に段階的に昇温してもよい。

【0018】本発明の接着テープの使用方法は特に限定されるものではないが、所定の形状に切断した接着テープを加熱したヒートブロックで熱圧着して接着する。本発明の接着層を形成するポリイミド樹脂のガラス転移温度は350℃以下であり、ポリイミド樹脂やポリイミド樹脂中に微量含まれる溶剤、基材を構成する有機化合物の分解がないため、接着作業環境や被着材を汚染することがない。このため加熱時の発生ガスに起因する接着不良を著しく改善することができる。また、被着材の変質をも防ぐことができる。以下実施例で本発明を詳細に説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。

【0019】

【実施例】

（実施例1）乾燥窒素ガス導入管、塩化カルシウム乾燥管付き冷却器、温度計、撹拌機を備えた四口フラスコに脱水精製したＮＭＰ1170ｇとキシレン130ｇを入れ、窒素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜる。次に2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン73.08ｇ（0.25モル）と1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン102.63ｇ（0.25モル）を投入し、系を60℃に加熱し均一になるまでかき混ぜる。均一に溶解後、系を氷水浴で5℃に冷却し、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物101.43ｇ（0.345モル）と3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物47.61ｇ（0.148モル）を粉末状のまま15分間かけて添加し、その後3時間撹拌を続けた。この間フラスコは5℃に保った。

【0020】このようにして調製したポリアミック酸溶液を厚さ50μmのポリイミドフィルム（ユーピレックスＳ，宇部興産株式会社製）に塗布し、熱風循環式乾燥機で120℃で1時間、200℃で1時間、300℃で1時間加熱処理した。冷却後フィルムの厚みを測定し、接着層の厚みを計算したところ22μmであった。得られたフィルムの接着面は、室温では全く粘着性を示さずタックフリーであった。

【0021】この接着フィルムを25mm×50mmの大きさに切り接着テープとし、35μm電解銅箔の黒処理をしていない金属光沢のある面にリン青銅製のヒートブロックを有する熱プレスで接着して試験片を作製した。接着条件は、310℃20秒間で、接着面にかかる圧力はゲージ圧力と接着面積から計算の結果7kg／cm²であった。この試験片の180度ピール強度は1.50kgf／cmであった。また、85℃85％の環境下で168時間処理後の180度ピール強度は1.39kgf／cmであり、銅に対し優れた接着力を示した。破断面は接着樹脂層が凝集破壊し、基材のポリイミドフィルムに対しても優れた接着力を示していることが分かった。これらの結果を第1表に示す。

【0022】（実施例2～5、比較例1～4）実施例1と同様の方法にて接着テープを得た。これらの接着テープの性能を第1表、第2表に示す。

【0023】

【表1】

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
接着樹脂	()内はモル比				
アミン成分	APB (50)	APB (60)	APB (50)	APB (50)	APB (75)
	BAPP (50)	3,3'-DDS (40)	BAPP (50)	BAPP (50)	bis-AF-A (25)
酸成分	BPDA (70)	BPDA (70)	ODPA (100)	TMEG (100)	ODPA (100)
	BTDA (30)	BTDA (30)			
酸ﾌｨﾝﾙ比	0.985	0.985	0.990	1.000	0.985
ガラス転移点	220℃	242℃	176℃	182℃	169℃
熱分解温度	531℃	537℃	562℃	568℃	558℃
線膨張係数	5.0ppm	5.8ppm	7.4ppm	7.8ppm	6.2ppm
接着層厚み	22μm	18μm	17μm	19μm	20μm
耐熱性基材	ｱ-ﾋﾞﾄﾚﾌｧｽ S 50μm	ｱ-ﾋﾞﾄﾚﾌｧｽ S 50μm	ｱ-ﾋﾞﾄﾚﾌｧｽ S 50μm	ｱ-ﾋﾞﾄﾚﾌｧｽ S 50μm	ｱ-ﾋﾞﾄﾚﾌｧｽ S 50μm
接着条件					
温度(℃)	310	310	260	260	260
時間(秒)	20	25	10	10	10
圧力(kg/cm²)	7	7	6	6	6
ピール強度	kgf/cm				
常態	1.50	1.72	1.66	1.78	1.51
IMST-168	1.39	1.31	1.35	1.53	1.43
剥離界面	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊	凝集破壊

【0024】
【表2】

第2表

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
接着樹脂	()内はモル比			
アミン成分	3,4'-ODE (30)	4,4'-DDS (50)	4,4'-ODE (100)	3,3'-DDS (100)
	3,3'-DDS (70)	4,4'-APB (50)		
酸成分	BPDA (70)	BPDA (70)	PMDA (100)	BPDA (100)
	BTDA (30)	BTDA (30)		
酸/アミン比	0.985	0.985	0.975	0.985
ガラス転移点	280℃	264℃	>450℃	262℃
接着層厚み	19μm	20μm	20μm	18μm
耐熱性基材				
	ユーピレックス S	ユーピレックス S	ユーピレックス S	ユーピレックス S
	50μm	50μm	50μm	50μm
接着条件				
温度(℃)	310	310	310	310
時間(秒)	60	60	60	60
圧力(kg/cm²)	8	8	8	8
ピール強度	kgf/cm			
常態	0.04	0.09	< 0.01	< 0.01
MIBT-168	< 0.01	0.05		
剥離界面	銅面から剥離	銅面から剥離	銅面から剥離	銅面から剥離

【0025】実施例1～5に示すように、本発明の必須成分からなるポリイミド樹脂を接着剤とするものは、銅に対する優れた接着力を示すとともに、基材のポリイミドフィルムに対しても優れた接着力を示す。一方、比較例では接着性が極めて劣ることが分かる。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性と接着作業性を両立させた信頼性の高いフィルム接着剤を提供することが可能で、半導体実装材料として工業的に極めて利用価値が高い。